

石炭液化溶剤の設計

多賀谷 英幸・安 藤 久 子・鈴 木 徹

村 形 忠 弘・佐藤 志美雄・千 葉 耕 司

工学部・化学工学科

(昭和62年 8 月 7 日受理)

Constitution of Coal Liquefaction Solvent

Hideyuki TAGAYA, Hisako ANDO, Tohru SUZUKI,
Tadahiro MURAKATA, Shimio SATO and Koji CHIBA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

(Received August 7, 1987)

Abstract

To clarify interactions between coal liquefaction solvents, Yallourn, Wandoan and Taiheiyō coals were liquefied in binary solvent systems composed of hydrogen donor (tetralin) and non-donor, and hydrogen donor ability (HDA) of binary solvent systems were evaluated quantitatively by using anthracene as coal model. Coals were readily liquefied by adding fluorene, phenanthrene, indene or sulfur in tetralin. Non-donor solvents were not effective if they were used alone, however, dehydrogenation reaction of tetralin was accelerated by the addition of above solvents. This fact suggested the presence of hydrogen shuttling reaction. Harmful effects on coal conversions were observed when n-paraffin or 1-olefin were mixed with tetralin or indene. The HDA scale reflected the results of coal conversion very well. However, HDA of tetralin-phenanthrene and tetralin-sulfur mixture was underestimated because hydrogen accepting ability of anthracene was lower than that of coal fragment. In previous paper, HDA of 26 kinds of anthracene oils was correlated well with conversion ratio for Yallourn and Taiheiyō coal. Present results indicate the possibility of the presence of coal fragmentation via hydrogenation at ipso position in addition to direct thermal fragmentation. In the solvent extracting liquefaction methods, HDA scale defined in this study is one of the most important characteristics of coal liquefaction solvent.

1. 緒 言

石炭液化法の一手法である溶剤抽出液化法は、触媒を用いず溶剤の作用により比較的温和な条件で石炭を可溶化しようとする方法であり、高温高圧下触媒を用いて気相水素を利用する直接水素化分解法よりも効率的な液化法と考えることができ

る¹⁾。EDS(Exxon Donor Solvent)法に代表される溶剤抽出液化法では、石炭は溶剤(循環溶剤)によりスラリー化された後加圧され予熱器を経て反応器に送入される²⁾。反応中はもとより反応前後においてスラリー状態を安定に保つためには、溶剤の石炭分散剤としての役割が重要である。このこ

とを考慮して通常用いられる石炭溶剤比は1以上である³⁾。予熱器内でも石炭の可溶化は進行し、条件によっては転化率は50%以上にも達する⁴⁾。ここで予熱器内および反応器内での石炭の可溶化反応は次の三つに大別される。

- ① 水素結合などの非共有結合により石炭に吸着していた比較的低分子量成分の可溶化
- ② 石炭内部での水素移動反応による可溶化（外部からの水素供与不要）
- ③ 気相水素もしくは溶剤からの水素供与による可溶化

抽出力の非常に強いピリジンを用いて石炭を常温抽出しても、数%程度しか可溶化しない⁵⁾。しかし、フリーデルクラフツ反応によるアルキル化や還元アルキル化を行った場合かなりの部分がピリジンに可溶化することが知られている⁶⁾。石炭内の架橋結合を切断しないようかなり温和なアルキル化でも可溶化が促進されることから、アルキル化により非共有結合が切断され可溶化する機構が提唱されている⁷⁾。すなわち石炭分子間の水素結合などの非共有結合が、石炭をあたかもより大きな分子のように振る舞わせていることが考えられる。我々は、300℃というかなり低い温度でもアルキル化により90%近い石炭を可溶化できることをすでに報告している⁸⁾が、これらの液化法は石炭構造解明の点では大きな意味を持つものの、連続的大規模な石炭処理には適していない。一方、石炭間の架橋結合の多くは400℃以上の温度において容易に開裂反応を起こす。生成したフリーラジカルは水素供与により安定化する。石炭のみの熱処理あるいは水素供与能力の全く無い溶剤中でも石炭が可溶化しうる⁹⁾ことは石炭自身が水素供与剤になっていることを示している。石炭は多くの化合物の集合体でありその構造中に多くの水素を供与し得る構造を有していることは容易に理解できよう。このような自己充足型の石炭内水素移動反応は、軽質化とともに一方では重質化を引き起こし総括的にみれば石炭の効率的な有効利用にはなり得ない。このように、石炭液化においては外部からの水素導入が不可欠であるがこのさい溶剤の水素を積極的に利用しようというのが溶剤抽出液化法である。代表的なヒドロ芳香族化合物であるテトラリンは液化反応条件において水素を放出してナフタレン

になる。かなり広範な液化条件で7炭種（炭素含有量70～86%）の液化反応を行った結果、石炭転化率はテトラリンが放出した水素量の増大とともに直線的に上昇することはすでに報告した¹⁰⁾。このことは石炭液化反応が上記①～③に示したように複雑な反応であるのにもかかわらず、溶剤からの水素供与量に強く依存していることを示している。ところで、石炭処理量数千トン/日以上的大型商業プラントにおいてはそれに見合った莫大な量の溶剤が必要となるため、溶剤は液化油でまかなう方法が取られる。すなわち溶剤は液化油と区別されずに回収されるが、それらが循環して液化溶剤として使用される。我々は循環溶剤のモデルとして27種類の分留アントラセン油を作製し、その諸特性と石炭転化率との相関を取ったところ、溶剤からアントラセンへ移動した水素の量がより簡便で有用な溶剤評価法であることを見いだした¹¹⁾。アントラセン油には多くの化合物が含まれている¹²⁾。Davies らは、石炭転化率に対しアントラセン油構成成分間相互作用による正の相乗効果があることを報告¹³⁾しており、化合物間の反応が液化反応に正の寄与を及ぼしていることが示唆される。そこで本研究では溶剤間相互作用が液化反応に及ぼす影響を明らかにするとともに石炭モデル化合物としてアントラセンを用いた溶剤評価を行い、その評価により石炭液化溶剤の設計が可能であることを確認した。

2. 実験

2.1 試料

石炭は100メッシュ以下に粉碎したヤルーン炭（褐炭；オーストラリア）、ワンドアン炭（亜歴青炭；オーストラリア）および太平洋炭（亜歴青炭；日本）を用いた。分析値を表1に示す。テトラリンは蒸留した後使用した。その他の溶剤、試薬は市販品をそのまま使用した。

2.2 石炭の液化反応

石炭（窒素気流下107℃で乾燥）6 gと溶剤18 gを100mlの磁気攪はん式オートクレーブに仕込み、内部を窒素で置換後反応初圧（5.1 MPa）まで窒素を充填した。所定温度で所定時間反応後オート

Table 1 Analyses of coal samples (wt%)

Coal	Ultimate analysis (daf coal base)				Proximate analysis (dry coal base)			
	C	H	N	Odif ^a	Moisture	FC ^b	VM ^c	Ash
Yallourn	69.8	4.0	0.8	25.4	13.3	51.9	32.8	2.0
Wandoan	77.6	6.2	0.8	15.4	9.2	38.6	44.9	7.3
Taiheiyo	77.9	5.8	0.7	15.6	4.8	35.8	47.5	11.9

^a Odif = 100 - C - H - N. ^b Fixed carbon. ^c Volatile matter.

クレーブを電気炉から取り出しファンにより急冷した。内容物をベンゼンにて洗い出した後ガラスフィルターにてろ過し、ベンゼン不溶分をさらにテトラヒドロフラン（THF）で抽出し、THF不溶分の量から転化率（TS）を算出した。

転化率（TS；wt% 純炭基準）=（乾燥炭－THF不溶分）×100/純炭量

2.3 水素供与能の測定

溶剤からアントラセンへの水素移動反応で生成したジヒドロアントラセンおよびテトラヒドロアントラセンの量から移動水素量（Transferred Hydrogen）を算出した。本研究では以後この移動水素量を溶剤の水素供与能と定義する。溶剤およびアントラセンそれぞれ3gをオートクレーブに仕込み窒素にて初圧（3 MPa）まで加圧した後400℃で60分間反応させた（テトラリン－インデン混合溶剤については350および375℃でも1時間の反応を行った）。反応後標準物質としてアセナフテン（0.84 g）を添加しgcにて反応で生成したジヒドロアントラセンおよびテトラヒドロアントラセンを定量した。なお分留アントラセン油の水素供与能の評価を行ったさいには、nmrにてジヒドロアントラセンの定量を行っている¹¹⁾。これは分留アントラセン油中に含まれている化合物のgcピークが、ジヒドロアントラセンおよびテトラヒドロアントラセンのピークと重なってしまうためである。gcおよびnmrで同じ溶剤の水素供与能を測定し、両者を比較した結果を図1に示す。両者の関係は良好であるが、gcから算出された水素移動量の方がnmrにて算出された値よりも若干大きくなっており、

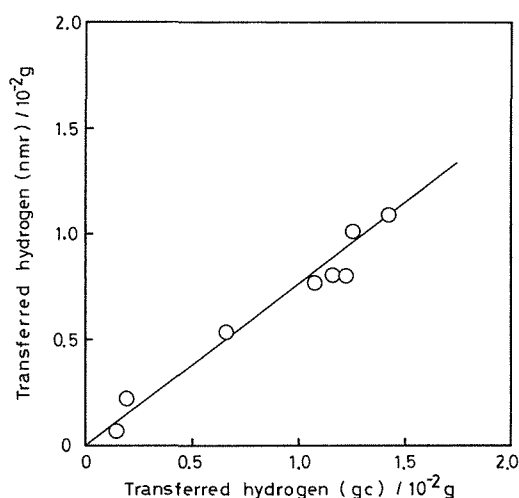


Fig. 1 Relationship between transferred hydrogens measured by gas chromatography (gc) and by nmr.

nmr法で求めた値はgc法で求めた値におよそ0.77を乗じれば良いことがわかる。これはnmr法ではテトラヒドロアントラセンの水素量が考慮されていないためと考えられる。

3. 結果および考察

石炭液化溶剤を考える上で水素供与性は欠くことのできない能力であるが、混合溶剤の水素供与能力は単独溶剤の能力の単なる加算ではないことは既に述べたとおりである。本研究では水素供与性溶剤としてテトラリンを用い、テトラリンに典型的な循環溶剤構成成分（非水素供与性溶剤）を

混合することとした。循環溶剤構成成分としては、多環式芳香族化合物、インデン、パラフィン、オレフィンを用いた。なお石炭液化反応は、溶剤からの水素のみが石炭の可溶化に寄与するように窒素加圧下で行った。

3.1 テトラリンー多環式芳香族化合物系

テトラリンーナフタレン混合溶剤を用いてヤルーン炭の液化反応を400℃、1時間で行った結果、図2に示すように転化率はナフタレン含有量の増加

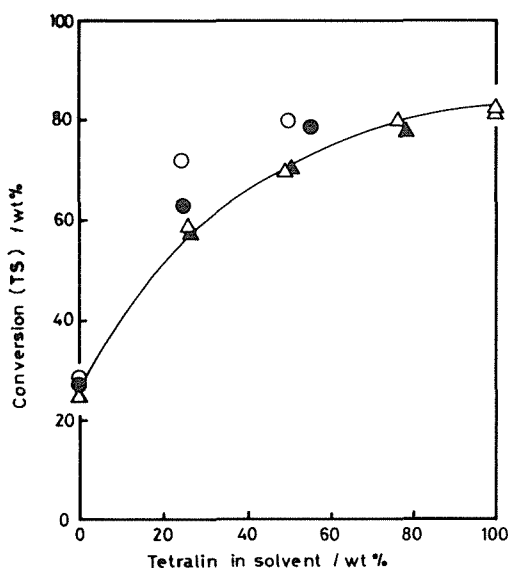


Fig. 2 Conversion (TS) of Yallourn coal in binary system solvent under nitrogen atmosphere. 1-Methylnaphthalene (Δ), naphthalene (\blacktriangle), fluorene (\bigcirc) and phenanthrene (\bullet) were used as co-solvents with tetralin.

とともに減少した。ナフタレンの代わりに1-メチルナフタレンを混合した場合、ほぼ同様な関係が得られた。400℃という温和な温度ではナフタレンはほとんど水素化反応をうけないことがわかっている¹⁴⁾ことから、単なる希釈剤と考えることができる。一方、ベンジル水素は石炭フラグメントにより引き抜かれ易いことが予想される¹⁵⁾が、上記の結果は1-メチルナフタレンのベンジル水素は石炭に供与されていないことを示している。このことは、テトラリンからベンゾフェノンもしくは

はジベンジルエーテルへの水素供与反応が1-メチルナフタレンの添加で促進されなかったこと、すなわち1-メチルナフタレンは水素転移能が低いこと¹⁶⁾と一致する。このことからテトラリンに1-メチルナフタレンもしくはナフタレンを混合した場合の転化率を以後溶剤間の相互作用がない場合と考え、図2中では実線で示した。

フルオレン、フェナントレンをテトラリンに混合して用いた場合、テトラリンが少ない領域において、ナフタレンを用いた場合よりも大きな転化率が得られた。特にフルオレンを混合した場合にはその差は20%近くに及んだ。水素加圧下で反応時間を20, 40, 60分と変化させた場合にもテトラリンーフルオレン混合溶剤を用いて得られた転化率はテトラリンーナフタレン混合溶剤を用いて得られた転化率よりも大きく、20, 40分では、混合溶剤で得られた転化率の方がテトラリン単独で得られた転化率よりも大きかった¹⁷⁾。フルオレンとフェナントレンは非水素供与性溶剤であるが、図2の結果は両溶剤が大きな水素転移能を有していることを示している。特にフルオレンを混合した場合には、液化反応後においてテトラリンからの脱水素反応の促進が確認されており、フルオレンが石炭に水素供与を行った後テトラリンから水素を引き抜く機構が考えられる。この機構を確認するため、溶剤の水素供与能の測定を行った。図3に示したとおりテトラリンに比べ他の4溶剤の水素供与能はかなり低い。フルオレン自身は他の3溶剤よりも大きな水素供与能を有しているが、他の溶剤との差はわずかである。一方テトラリンーフルオレン混合溶剤の水素供与能はテトラリンーナフタレン混合溶剤の水素供与能よりも大きく、石炭転化率の傾向と一致している。しかしながらテトラリン25%ーフルオレン75%を用いた場合の石炭転化率はテトラリン単独の転化率とほぼ同程度であるのに対し、水素供与能は約1/2とかなり小さい。またテトラリンーフェナントレン混合溶剤の水素供与能はテトラリンの割合が大きい領域においてテトラリンーナフタレン混合溶剤の水素供与能よりも小さくなった。これらの事実は、アントラセンと石炭フラグメントとの水素受容力の違いに起因しているものであろう。すなわち液化反応においてはフルオレンおよびフェナントレンは石

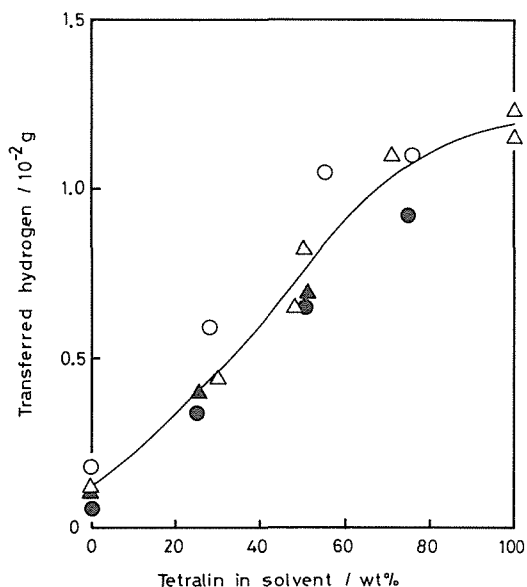


Fig. 3 Transferred hydrogen from binary system solvents to anthracene. Key as in Figure 2.

炭フラグメントから水素を引き抜かれフルオレニルおよびフェナントリルラジカルを生成し、そのラジカルがテトラリンから水素を奪う機構が考えられる。一方アントラセンの水素受容能力は石炭フラグメントの能力よりはるかに小さいため、フルオレンあるいはフェナントレンからアントラセンへの直接的な水素移動反応はほとんど起きていないものと考えられる。テトラリン-フェナントレン混合溶剤の水素供与能力がテトラリン-ナフタレン混合溶剤の水素供与能力よりも小さいことは、アントラセンとフェナントレンとの間で水素受容競争がおきているためと考えられる。テトラリン-フェナントレン-アントラセン系では、ジヒドロアントラセンとともにジヒドロフェナントレンも確認されている。テトラリンとフェナントレンのみの反応結果によれば、テトラリンからフェナントレンへの水素移動反応は全く起きていなかった¹⁶⁾。しかしながらテトラリンがアントラセンに水素を供与することで生成したジヒドロナフタレン等は、テトラリンよりも水素供与性が大きくフェナントレンへも水素を供与したのと考えられる。

3.2 テトラリン-インデン系

インデンは非水素供与性溶剤と考えられている

が、非脱水素型のオリゴメリゼーションが供与性水素をつくり、ヤルーン炭および太平洋炭の液化反応に効果的に作用することは既に報告した¹⁸⁾。テトラリン-インデン混合溶剤を用い、ワンドアン炭の液化反応を行った結果を図4に示す。反応

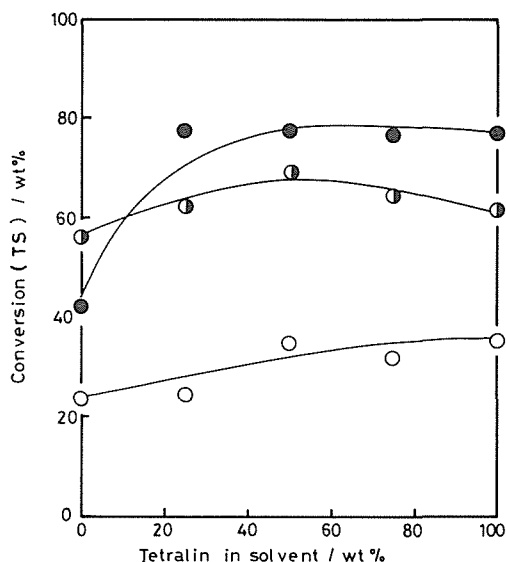


Fig. 4 Conversion (TS) of Wandoan coal in mixtures of tetralin and indene at 400°C (●), 375°C (◐) and 350°C (○).

温度400°Cでは、ヤルーン炭、太平洋炭の場合のような明確な相乗効果は確認できなかったが、混合によりテトラリンの割合が小さい領域でも高い転化率が得られた。温度を375°Cとすると混合による正の相乗効果が明確になり、単独溶剤を用いた場合よりもテトラリン50%-インデン50%混合溶剤を用いた場合の転化率が10%ほど大きくなった。なおインデン単独溶剤（テトラリン0%）による400°Cの転化率は375°Cの転化率よりも低くなった。後述するインデンオリゴマーの一部はTHFに不溶である。その程度が375°Cよりも400°Cで顕著であると考えられる。350°Cではほぼ加成性に近い結果が得られた。テトラリン-インデン系の水素供与能を図5に示す。破線がテトラリン-1-メチルナフタレン混合溶剤の水素供与能であるが、テトラリン-インデン系はそれに比べかなり大きな水素供与能を有していることがわかる。特にテトラリン50%-インデン50%の水素供与能は400°C、375°C

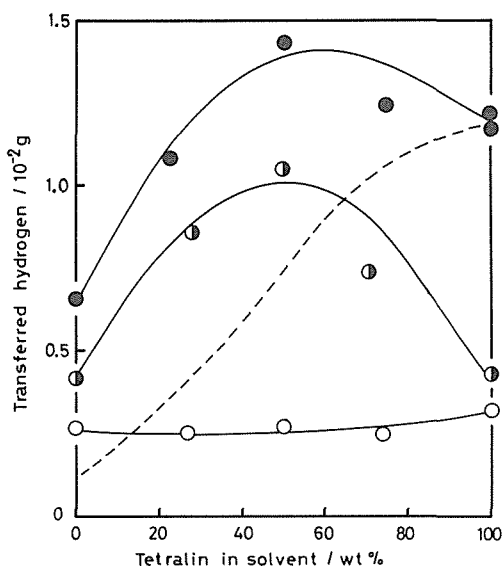


Fig. 5 Transferred hydrogen from mixtures of tetralin and indene to anthracene. Key as in Figure 4. Conversions in mixtures of tetralin and indene were shown as dotted line.

においてテトラリンの水素供与能を大きく上回った。図5よりインデンそのものの水素供与能が高いことが明白であるが、これはインデンがすでに200℃以上の温度においてオリゴメリゼーションを起こし¹⁹⁾、供与性水素を有するようになることによる。オリゴマーの水素供与能が高いことは報告済みである¹⁸⁾。相乗効果が得られることについては、インデンオリゴマーからアントラセンへの水素移動反応、およびテトラリンから、水素供与した後のオリゴマーへの水素供与という2段反応が考えられる。すなわち、テトラリンとインデンオリゴマーの反応が石炭への水素移動反応を促進しているが、その水素供与反応をアントラセンが正確に捕らえていることがわかる。

ワンドアン炭の液化反応では、図5に見られる水素供与能のような相乗効果は得られない。これはワンドアン炭の400℃での限界転化率²⁰⁾が80%前後であることによる。すなわち、外部からの水素供給量を多くしても架橋結合の切断などの石炭自身の反応が反応温度で決まってしまう石炭転化率は上昇しない。375℃では、限界転化率に達していないため、溶剤の水素供与能の増大とともに転化率

が増大したと考えることができる。350℃では、溶剤の水素供与能は混合割合によらずほぼ一定であり、石炭転化率の結果とはほぼ同様である。以上のようにテトラリンとインデンオリゴマーとの反応が溶剤の水素供与能を増し石炭転化率に正の効果を及ぼしていることが水素供与能の測定により明白となった。

3.3 インデンー n -パラフィン系

n -パラフィンアントラセン油には含まれていないが、液化油中にはかなり含まれており循環させることで30%近くにも蓄積することが知られている²¹⁾。これら n -パラフィンは石炭中にその起源があるとされている²²⁾が、その液化反応への影響はあまり検討されておらず検討された例でも反応機構への言及はなされていない²³⁾。そこで前節で水素供与性溶剤として明らかになったインデンと n -パラフィンを混合し太平洋炭の液化反応を試みた。

図6に示したように混合による明確な阻害効果が観察された。 n -パラフィンを75%混合した場合の転化率は n -パラフィン単独の場合よりも10%近くも低い転化率であった。液化反応温度において n -パラフィンが熱分解し、インデンオリゴマー

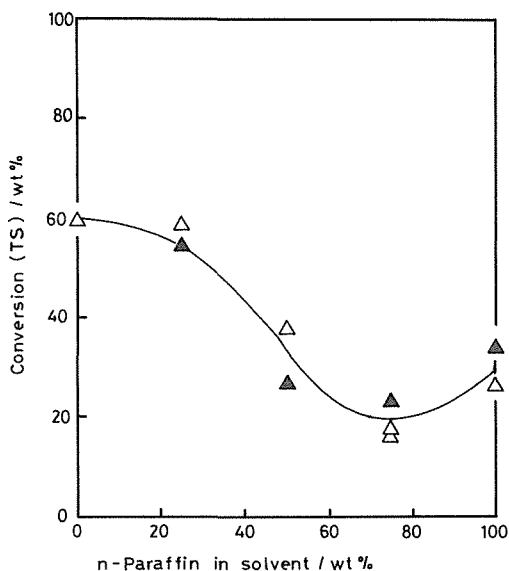


Fig. 6 Conversion (TS) of Taiheiyo coal in mixtures of indene- n -decane (Δ) and indene- n -tetracosane (\blacktriangle).

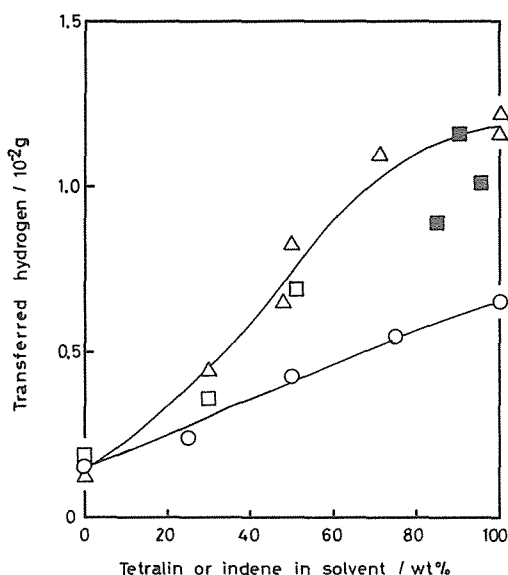


Fig. 7 Transferred hydrogen from mixtures of tetralin-1-methylnaphthalene (Δ), tetralin-n-octadecane (\square), tetralin-sulfur (\blacksquare) and indene-n-octadecane (\circ) to anthracene.

の水素を消費する機構が考えられるが、水素供与能は図7に示すようにほぼ加成性が成立した。水素供与性溶剤としてテトラリンを用いた場合にもn-パラフィンの混合により転化率に対する阻害効果が観察されている²⁴⁾が、図7のように水素供与性には目だった低下は無い。以上のように、石炭が存在する条件でのみ阻害効果が現れることから、石炭フリーラジカルがn-パラフィンの誘発分解を引き起こすとともに、n-パラフィンから生成したラジカルがインデンオリゴマーの水素を消費している機構が示唆される。石炭液化反応に対してn-パラフィンの添加効果はほとんどないとの報告がある²³⁾が、触媒存在下で水素加圧下の結果でありかなり水素が豊富な条件ではn-パラフィンによる水素消費も石炭転化率の減少には寄与しないと考えられる。

3.4 テトラリン-オレフィン系

石炭はアルキル化することで溶剤への可溶化がかなり進行することは良く知られており^{6,25)}、オレフィン化合物を用いて石炭をアルキル化し可溶化

する試みもなされている²⁶⁾。前記したように石炭液化プロセスにおける循環溶剤中にはn-パラフィンがかなり含まれているが、n-パラフィンの一部は分解して1-オレフィンを生成する²⁷⁾。アルキル化反応を除けば石炭液化反応における1-オレフィンの挙動については全く報告が無い。n-パラフィンの阻害効果について知見を得るため、テトラリン-1-オレフィン系での太平洋炭の液化反応を試みた。その結果、図8に示すようにテトラリン-1-メチルナフタレン混合溶剤の転化

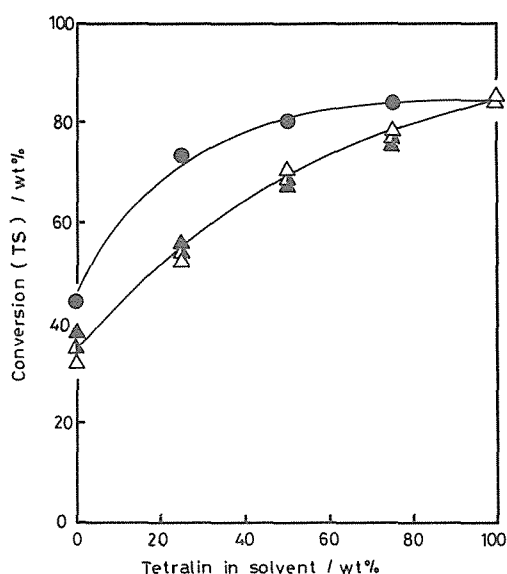


Fig. 8 Conversion (TS) of Taiheiyō coal in binary solvent systems. 1-Methylnaphthalene (\bullet), 1-decene (Δ), 1-dodecene (\blacktriangle) and 1-tetradecene (\triangle) were used as co-solvents with tetralin.

率よりもかなり小さくなった。1-メチルナフタレン単独と1-オレフィン単独との転化率の差は比較的小さいので、この結果はテトラリン-1-オレフィン間の反応が液化反応を阻害していることを示唆している。事実図9に示すように、テトラリン-1-オレフィン混合溶剤の水素供与能はテトラリン-1-メチルナフタレン混合溶剤のそれよりも小さくなっており、液化反応結果と良く対応付けることができる。テトラリンからナフタレンへの反応はほとんど阻害されていないことから、テトラリンから1-オレフィンあるいはジヒ

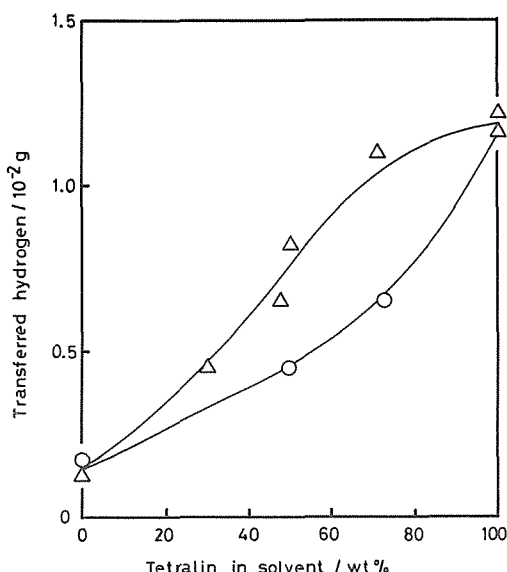


Fig. 9 Transferred hydrogen from mixtures of tetralin-1-methylnaphthalene (△) and tetralin-1-decene (○) to anthracene.

ドロアントラセンからオレフィンへの水素移動反応が起こっていると考えられる。反応後に確認されたn-パラフィンの存在はこの反応を支持している。

前節で石炭液化反応にn-パラフィンの阻害効果があることはすでに述べた。石炭フリーラジカルの存在下でn-パラフィンからオレフィンの変化が起きており、このオレフィンの水素消費が液化反応を阻害している可能性は否定できない。

3.5 アントラセンを石炭モデルとして測定した水素供与能の妥当性

400℃前後の石炭液化反応においては、溶剤からの水素供与量がほぼ石炭転化率を決定していると考えられることができるが、前節までの結果でアントラセンを石炭モデルとして測定した溶剤の水素供与能には次の様な2つの問題点があることがわかった。

- ① 循環溶剤中にはアントラセンを始めとして溶剤水素を容易に受容する能力のある化合物が含まれており、循環溶剤の評価を行うさいにはそれらの化合物による水素消費が起きる。

- ② アントラセンの水素受容能力は石炭フリーラジカルの受容能力よりも小さい

前者については、例えば1-オレフィンを考えた場合1-オレフィンの水素消費は直接石炭液化反応の阻害と関連付けることができる。しかしながら、フェナントレンは自分自身が水素化されることでアントラセンへの水素移動反応を阻害し水素供与能を低めているが、水素化フェナントレンが水素供与剤となり液化反応には正の効果をおよぼしている。テトラリンからの脱水素量とアントラセンの水素受容量との関係を図10に示した。テトラリンに多環式芳香族化合物を混合した場合には、破線で示した値すなわちテトラリンの脱水素量とアントラセンの水素捕捉量が見合う値よりも若干小さい。これはH₂あるいはデカリンへの不均化反応²⁸⁾などで消費された水素があることを示している。一方1-デセンやインデンをテトラリンに混合した場合には、テトラリンから供与される水素の中で、アントラセンに捕捉される量はさらに小さくなっている。このことは、溶剤である1-デセンやインデンオリゴマーが水素を捕捉していることを示している。またテトラリンに硫黄を混合して液化溶剤として用いることで石炭転化率が10%以上向上することはすでに報告した²⁹⁾。このテトラリン-硫黄混合溶剤の水素供与能を図7に示したが、図10からもわかるようにテトラリンから放出された水素の一部しかアントラセンに捕捉されていないことがわかる。これは、硫黄がテトラリンから水素を引き抜き硫化水素を生成するためである。これら水素消費化合物の存在は、アントラセンを用いて溶剤評価を行ううえではその評価を誤らせる原因になる恐れがある。しかしながら循環溶剤中におけるこれら化合物の割合は比較的小さい³⁰⁾のでヒドロ芳香族化合物を中心とした強い水素供与性溶剤中ではその影響は小さいと考えることができる。

一方上記②は、石炭液化反応中に石炭フリーラジカルに捕捉される水素が、アントラセンには捕捉されていない可能性があることを示している。例えば石炭フリーラジカルはn-パラフィンからも水素を引き抜くがn-パラフィンからアントラセンへの水素移動は無い。このようにアントラセンの水素受容能力が石炭フリーラジカルの受容能

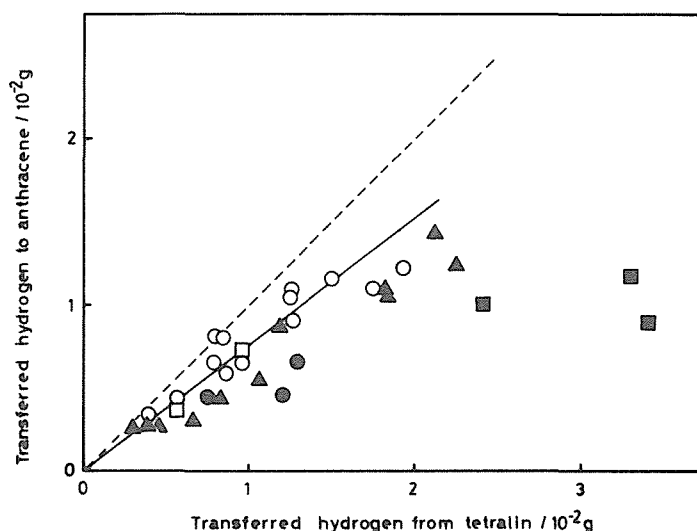


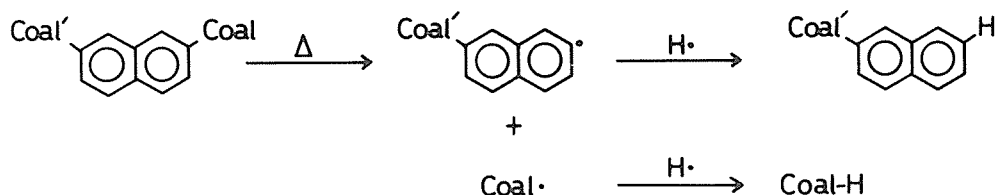
Fig.10 Relationship between transferred hydrogen from tetralin and to anthracene. 1-Methylnaphthalene, fluorene, phenanthrene (○), n-octadecane (□), 1-decene (●), sulfur (■) and indene (▲) were used as co-solvents with tetralin.

力よりも小さいことは、溶剤からアントラセンへ移動した水素量は溶剤中の移動可能水素量の一部であることを示している。分留アントラセン油を用いた石炭液化反応の転化率は、アントラセンを用いて測定した水素供与能の増大とともに上昇するという良い相関関係が得られている¹¹⁾が、このことは上記事実とは一見矛盾するようである。

ここでは、従来考えられている石炭液化メカニズムを考え直してみる必要がある。石炭液化反応においては多くの多環式芳香族化合物が生成する。この生成メカニズムは従来、図11スキームAに示したように石炭分子が熱分解によりフラグメント化し、そのフラグメントが溶剤から水素を引き抜くメカニズムが考えられてきた³¹⁾。このメカニズムによれば石炭モデル化合物は容易に熱分解し得るものでなければならない。我々はジベンジルあるいはジベンジルーテルを石炭モデル化合物として選び、それら化合物の分解に対する溶剤効果について検討を行ってきた³²⁾。しかしながら、それら化合物の分解の程度は溶剤の液化能力に必ずしも一致するものではなかった。これは石炭モデル化合物が非水素供与性溶剤からも誘発分解を受けるからである。石炭分子は室温でも安定なフリーラジカルを含んでいるが、in situ ESR によれ

ばそのラジカル量は加熱により急速に増大することが知られている³³⁾。しかしながらこのような開裂反応は400℃前後の温度ではそれほど起きていないようである。400℃でもかなりの部分が可溶化するという事実からは、スキームAのような熱開裂ラジカル経由の可溶化のみならず、スキームBのようなイプソ位の水素化経由の可溶化が示唆される。例えば、1, 1'-ジナフチルメタンを水素供与性溶剤中で水素化分解を行った例では、ナフタレンの他その1/2にも当たる多量のテトラリンの生成が確認されている³⁴⁾。同条件ではナフタレンの水素化反応によるテトラリンの生成は起きていないことから、まず芳香環の水素化反応が起き、次いで開裂反応が起きたことが示唆される。ジ(1-テトリル)メタンの熱分解性は460℃において1, 1'-ジナフチルメタンの分解性のおよそ7倍である。多環式芳香族化合物の水素化反応は350℃でのアントラセンの反応からも明らかのように(図5)熱分解よりも低い温度で起きることから、比較的温和な条件で反応を行う溶剤抽出液化法ではスキームBのようなメカニズムの寄与も大きいと考えられる。

● Scheme A



● Scheme B

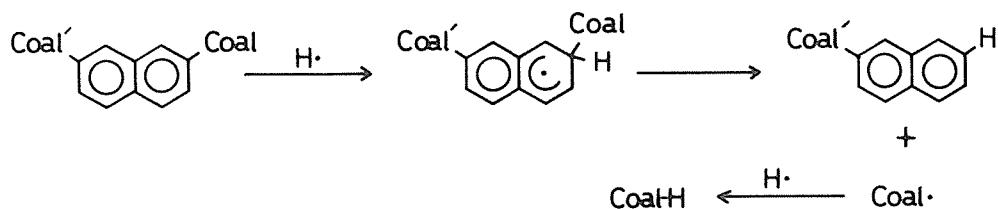


Fig.11 Process of fragmentation of coal by thermal fragmentation (scheme A) and via hydrogenation at ipso position (scheme B).

4. 結 論

混合溶剤を用いて石炭液化反応を行い、アントラセンを用いて測定した水素供与能との関係を観察することで石炭液化反応における溶剤間反応の役割を明らかにすることができた。循環溶剤中には多くの化合物が含まれており、特に水素供与性溶剤の水素供与反応を中心に溶剤間反応が液化反応に大きな影響を与えていることがわかった。アントラセンを用いた液化溶剤の水素供与能評価は、溶剤自体にもアントラセン類似物質が含まれていることや石炭フリーラジカルよりもアントラセンの水素受容能力が小さいなどの問題がある。しかしながら、石炭液化反応が必ずしも熱開裂ラジカル経由ばかりでなく、イプソ位の水素化経由で起きている可能性が強いこともあり、芳香環の水素化反応を定量化する方法が簡便で現実的な評価法と考えることができる。

石炭液化溶剤を設計するうえで不可欠な水素供与能の測定は、このように簡単な方法すなわちアントラセンとの反応で生成した水素化アントラセンの量を測定することで可能である。液化反応を効率的に行ううえで著者らが考える溶剤に最低求められる水素供与能は、溶剤の能力に敏感な低石炭化度炭の液化を考えると、 $0.8 \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ g}$ 以上である。

参考文献

- 1) C. Y. Wen and E. S. Lee : Coal Conversion Technology (Addison - Wesley Pub. Co, 1979),p. 428 .
- 2) (a) W. R. Epperly and J. W. Taunton : Coal Conversion Technology (ACS Symposium Series No.110, 1979), p. 71 . (b) Y. T. Shah : Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction (Addison - Wesley Pub. Co., 1981).
- 3) (a) D. D. Whitehurst : Coal Liquefaction Fundamentals (ACS Symposium Series No.139, 1980), p. 134 . (b) 森田稷, 佐藤志美雄, 橋本孝雄, 横江三夫, 千葉耕司, 多賀谷英幸, 燃料協会誌, **64**, 919 (1985).
- 4) Y. Kitaoka, M. Ueda, K. Murata, H. Ito and K. Mikami, *Fuel*, **61**, 919 (1982).
- 5) H. W. Sternberg and C. L. Delle Donne, *Fuel*, **53**, 172 (1974).
- 6) (a) W. Hodek and G. Kolling, *Fuel*, **52**, 220 (1973). (b) H. Wachowska, *Fuel*, **58**, 99 (1979). (c) H. W. Sternberg, C. L. Delle Donne, P. Pantages, E. C. Moroni and R. E. Marklby, *Fuel*, **50**, 432 (1971).
- 7) M. L. Gorbaty, J. W. Larsen and I. Wender :

- Coal Science (Academic Press, New York, 1983), p. 125.
- 8) H. Tagaya, J. Sugai, M. Onuki and K. Chiba, *Energy and Fuels* **1** (5), 397 (1987).
- 9) (a) R. C. Neavel, *Fuel*, **55**, 237 (1976). (b) F. J. Derbyshire and D. D. Whitehurst, *Fuel*, **60**, 655 (1981). (c) K. Chiba, H. Tagaya, S. Sato and S. Ohgi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 653 (1987).
- 10) (a) H. Tagaya, M. Sugai, K. Ito, H. Ando and K. Chida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3991 (1987).
(b) 多賀谷英幸, 千葉耕司, 佐藤志美雄, 伊藤和男, 桜井雅幸, 日本化学会誌, **1983** (8), 1172.
(c) 多賀谷英幸, 千葉耕司, 佐藤志美雄, 宮下和也, 佐川正人, 日本化学会誌, **1983** (8), 1181.
- 11) (a) K. Chiba, H. Tagaya, T. Kobayashi and Y. Shibuya, *Ind. Eng. Chem. Research*, **26**, 1329 (1987). (b) 千葉耕司, 多賀谷英幸, 佐藤志美雄, 渡辺孝志, 燃料協会誌, **63**, 195 (1984).
- 12) 三木康郎, 杉本義一, 燃料協会誌, **63**, 28 (1984).
- 13) G. O. Davies, F. J. Derbyshire and R. Price, *J. Inst. Fuel*, **50**, 121 (1977).
- 14) H. G. J. Potgieter, *Fuel*, **52**, 134 (1973).
- 15) (a) D. D. Whitehurst, T. O. Mitchell and M. Farcasiu: Coal Liquefaction (Academic Press, New York, 1980), p. 315. (b) 千葉耕司, 多賀谷英幸, 佐藤志美雄, 佐川正人, 燃料協会誌, **63**, 336 (1984).
- 16) K. Chiba, H. Tagaya, T. Suzuki and T. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2669 (1987).
- 17) K. Chiba, H. Tagaya and N. Saito, *Energy and Fuels*, **1** (4), 338 (1987).
- 18) (a) K. Chiba, H. Tagaya, S. Sato and K. Ito, *Fuel*, **64**, 68 (1985). (b) H. Tagaya, K. Katsuma, Y. Shibasaki and K. Chiba, *Fuel* in press.
- 19) (a) G. S. Whitly and M. Ketz, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1169 (1928). (b) J. A. G. Prake and D. W. Joneo, *Org. Mag. Res.*, **14**, 272 (1980).
- 20) 宮沢誠, 吉田諒一, 吉田忠, 横山慎一, 中田善徳, 前河涌典, 燃料協会誌, **64**, 107 (1985).
- 21) K. Murata and Y. Fukuju, Symposium on Chemistry of Coal Liquefaction and Catalysts, Sapporo (1985), p. 1.
- 22) トウケイシュウ, 加藤隆, 伊藤博徳, 大内公耳, 日本化学会第50春季年会予稿集, (1985), p. 760.
- 23) 早川恵一, 倉地和仁, 矢尾正, 第22回石炭科学会議 (1985), p. 20.
- 24) K. Chiba, H. Tagaya, S. Sato and T. Kobayashi, 1985 International Conference on Coal Science, Sydney (1985), p. 71.
- 25) J. W. Larsen and E. W. Kuemmerle, *Fuel*, **55**, 162 (1976).
- 26) (a) 下村雅人, 牧野英一郎, 真田雄三, 燃料協会誌, **60**, 987 (1981).
(b) 小野重好, 千葉忠俊, 真田雄三, 日本化学会誌, **1980**, 874.
- 27) B. Blouri, F. Hamdan and D. Herault, *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev.*, **24**, 30 (1985).
- 28) Y. K. Yen, D. E. Furlani and S. W. Weller, *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev.*, **15**, 24 (1976).
- 29) 千葉耕司, 多賀谷英幸, 佐藤志美雄, 伊藤和男, 燃料協会誌, **64**, 1032 (1985).
- 30) 矢尾正, 神谷佳男, 日本化学会誌, 1980, 893.
- 31) G. P. Curran, R. T. Struck, and E. Gorin, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **6**, 166 (1967).
- 32) (a) K. Chiba, H. Tagaya, T. Yamauchi and T. Tsukahara, *Chem. Lett.*, 945 (1985) (b) 千葉耕司, 佐藤志美雄, 多賀谷英幸, 山内 拓, 塚原義太郎, 第22回石炭科学会議 (1985), p. 13.
- 33) (a) L. Petrakis and D. W. Grandy: Coal Science and Technology 5, Free radicals in Coals and Synthetic Fuels (Elsevier, Amsterdam, (1983), p. 71. (b) L. Petrakis and D. W. Grandy, *Anal. Chem.*, **50** (2), 303 (1978).
- 34) 二タ村森, 小柳精也, 越和夫, 神谷佳男, 第22回石炭科学会議 (1985), p. 16.